

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09194265 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 07 . 97**

(51) Int. Cl **C04B 35/66**

(21) Application number: **08023160**

(22) Date of filing: **16 . 01 . 96**

(71) Applicant: **TOSHIBA CERAMICS CO LTD**

(72) Inventor: **TERANISHI HISAHIRO  
IMAI ISAO  
KUROKI TOMOHITO**

(54) **ALUMINA-MAGNESIA-CARBON CASTABLE  
REFRACTORY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain castable refractories not deteriorating working environment and capable of unnecessitating firing before use.

SOLUTION: The objective castable refractories consist of

2-12wt.% magnesia stock of  $\leq 200$  mesh, 2-15wt.% carbon stock made of nonvolatile amorphous carbon powder, 2-8wt.% silicon carbide, 0.1-2.0wt.% boron carbide powder, 2-10wt.% alumina cement, 0.5-5wt.% silica flour and the balance alumina stock.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194265

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 35/66

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 4 B 35/66

技術表示箇所

T

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-23160

(22) 出願日 平成8年(1996)1月16日

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 寺西 久広

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ

ラミックス株式会社刈谷製造所内

(72) 発明者 今井 功

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ

ラミックス株式会社刈谷製造所内

(72) 発明者 黒木 智史

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ

ラミックス株式会社刈谷製造所内

(74) 代理人 弁理士 高 雄次郎

(54) 【発明の名称】 アルミナ・マグネシア・カーボン質キャストブル耐火物

(57) 【要約】

【課題】 作業環境の悪化を招くことなく、かつ使用に先立つ焼成を不要とし得るアルミナ・マグネシア・カーボン質キャストブル耐火物を提供する。

【解決手段】 200メッシュ以下のマグネシア原料2～12wt%、不揮発性非晶質カーボン粉末からなるカーボン原料2～15wt%、炭化珪素2～8wt%、炭化硼素粉末0.1～2.0wt%、アルミナセメント2～10wt%、シリカフラワー0.5～5wt%、残部アルミナ原料からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 200メッシュ以下のマグネシア原料2～12wt%、不揮発性非晶質カーボン粉末からなるカーボン原料2～15wt%、炭化珪素粉末2～8wt%、炭化硼素粉末0.1～2.0wt%、アルミナセメント2～10wt%、シリカフラワー0.5～5wt%、残部アルミナ原料からなることを特徴とするアルミナ・マグネシア・カーボン質キャストابل耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶銑、溶鋼等の熔融金属の攪拌、成分調整に使用される浸漬ランスの被覆耐火物、取鍋、タンディッシュ等の精錬、連铸用容器の内張り耐火物として使用されるアルミナ・マグネシア・カーボン質キャストابل耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、例えば浸漬ランス用キャストابل耐火物としては、スラグに対する耐食性、熱的、構造的耐スポーリング性を具備すべき特性として求められるため、アルミナ( $Al_2O_3$ )質又はアルミナーシリカ( $SiO_2$ )質のものが用いられている。しかし、かかるキャストابل耐火物で被覆された浸漬ランスは、耐用寿命が短いため、従来、主原料としてのアルミナ及び耐スラグ濡れ性と熱的、機械的応力の緩和に優れるグラファイトに、マグネシア、水酸化マグネシウム等のスピネル結合用結合剤及びタール、フェノール樹脂等のカーボン結合用結合剤を添加してなり、使用時に主原料のアルミナ粒子とグラファイト粒子とをカーボン結合させ、かつアルミナ粒子同士をスピネル結合させるアルミナ・カーボン質キャストابل耐火物を用い、被覆耐火物の強度を高め、かつ耐久性に富んだものとするのが知られている(特公昭61-236656号公報参照)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のキャストابل耐火物では、カーボンを含むため、耐スポーリング濡れ性と熱的、機械的応力の緩和に優れるものの、タール、フェノール樹脂等の揮発分を含む非水系結合剤を用いているので、混練時に悪臭が発生し作業環境が悪い不具合がある。又、結合強度の発現を使用時の加熱による焼成によって行う場合、急激に発生する揮発分が表面剥離を誘発するので、予め焼成によって揮発分を除去する必要がある、キャストابل耐火物として実用的でない不具合がある。そこで、本発明は、作業環境の悪化を招くことなく、かつ使用に先立って焼成を不要とし得るアルミナ・マグネシア・カーボン質キャストابل耐火物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明のアルミナ・マグネシア・カーボン質キャストابل耐火物は、200メッシュ以下のマグネシア原料

2～12wt%、不揮発性非晶質カーボン粉末からなるカーボン原料2～15wt%、炭化珪素粉末2～8wt%、炭化硼素粉末0.1～2.0wt%、アルミナセメント2～10wt%、シリカフラワー0.5～5wt%、残部アルミナ原料からなることを特徴とする。

【0005】上記手段によれば、アルミナセメントを結合剤とする水系による混練が可能となり、かつ使用に伴う焼成時に揮発分の急激な発生がない。マグネシア原料は、塩基性スラグに対する高耐食性、アルミナとのスピネル結合による強度の発現に寄与する。マグネシア原料の粒径が、200メッシュを超えるとアルミナとのスピネル結合による強度発現を望めない。又、マグネシア原料の含有量が、2wt%未満であると塩基性スラグに対する耐食性を得られず、かつアルミナとのスピネル結合による強度発現を望めない一方、10wt%を超えると混練水分量を多く必要とし、施工体の気孔率が大きくなって高耐食性を維持できない。カーボン原料は、耐スラグ濡れ性、熱的、機械的応力の緩和に寄与し、施工時に水に濡れ易く流動性に優れ、かつ溶湯への接触時に揮発分の急激な発生に伴う割れを防ぐため、カーボンブラック等の不揮発性非晶質カーボン粉末を用いる。カーボン原料の含有量が、2wt%未満であるとカーボン本来の特性を得ることができず、一方、15wt%を超えると混練水分量を多く必要とし、施工体の気孔率が大きくなって高耐食性を維持できない。なお、カーボン原料の分散性を向上させるため、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物アンモニウム塩等を添加しても差し支えない。炭化珪素粉末、炭化硼素粉末は、含有カーボンの酸化防止剤として作用する。これ以外の酸化防止剤、例えばMgO-Cれんがに用いられる金属アルミニウム、金属シリコンを使用した場合、養生、乾燥時に水和反応により水素ガスが発生し、施工体が割れ易くなる。特に、浸漬ランスのような長尺物の場合には、施工体にクラックが入り易い。しかして、炭化珪素粉末、炭化硼素粉末を使用した場合、水素ガスの発生が無く、緻密な施工体が得られる。炭化珪素粉末の含有量が2wt%未満、炭化硼素粉末の含有量が0.1wt%未満であると十分な酸化防止効果を得ることができない、一方、炭化珪素粉末の含有量が8wt%を超え、炭化硼素粉末の含有量が2.0wt%を超えると耐酸化効果は高いが、珪酸、ホウ酸の生成量が多くなって耐食性が低下する。結合剤として機能するアルミナセメントの含有量が、2wt%未満であると必要最低限の強度が得られず、キャストابل耐火物として適用できない、一方、10wt%を超えると施工時の流動性を確保するための混練水分量を多く必要とし、施工体の気孔率が大きくなると同時にCaO成分の増加による低融点物の生成が多くなって高耐食性を維持できない。シリカフラワーは、鑄込み時の流動性確保、強度発現及びマグネシアの消化防止に作用する。特に、水系でマグネシア原料を使用する場合、シリカフラワーは水

和抑制剤として必要不可欠である。シリカフラワーの含有量が、0.5wt%未満であると水和抑制効果が認められず、かつ鑄込み時の流動性も低下する、一方、5wt%を超えると混練水分量を多く必要とし、施工体の気孔率が大きくなって高耐食性を維持できない。又、アルミナ原料は、粗粒、中間粒及び微分によって粒度調整されたもので、電融アルミナ、焼結アルミナ等の人工原料、及びボーキサイト、ばん士頁岩等の天然原料のうち少なくとも1種以上から用いられるが、品質安定性及び耐食性に優れることから人工原料を用いることが望ましい。天然原料では高耐食性を損なうおそれがある。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

#### 実施例1～12

表1、表2に示す各配合となるように、粗粒、中間粒及び微粉からなるアルミナ原料と、200メッシュ以下のマグネシア原料と、不揮発性非晶質カーボン粉末であるカーボンブラックからなるカーボン原料と、酸化防止剤\*

\*としての炭化珪素粉末及び炭化硼素粉末と、結合剤としてのアルミナセメントと、シリカフラワーとを所定wt%添加し、万能混合ミキサーで混合した後更に所要量の水を添加して混練し、しかる後に40×40×160mmの型枠へ振動をかけながら流し込み、養生、乾燥及び使用時の焼成に相当する焼成を施して各評価用サンプルを得た。各評価用サンプルについて流し込み時の水分量、110℃の温度で24時間乾燥後のかさ比重、見掛気孔率、圧縮強さ、及び1500℃の温度で3時間焼成後のかさ比重、圧縮強さを測定し、その後に誘導炉浸漬法による耐食性の比較試験を行い、各結果を表1、表2に併記した。なお、誘導炉浸漬法は、溶鋼を溶融しかつ侵食剤としてCaO/SiO<sub>2</sub>=3.3の合成スラグを用いた誘導加熱炉内に、各評価用サンプルを20分間浸漬した後引き上げ、それぞれの浸漬部の溶損量を測定し、実施例1の溶損量を100として指数表示した。数値が小さい程、耐食性に優れる。

#### 【0007】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
原 料 配 合  (wt%)	アルミナ	80.5	70.5	80.5	70.5	80.5	75.5
	マグネシア(-200mesh)	2	12	5	5	5	5
	カーボンブラック	5	5	2	12	5	5
	SiC	5	5	5	5	2	7
	B <sub>4</sub> C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	5	5	5	5	5	5
水 分 量 (wt%)		5.4	5.6	5.6	5.6	5.8	5.4
110℃ 24h 乾燥後	かさ比重	2.91	2.75	2.90	2.88	2.86	2.89
	見掛気孔率(%)	16.0	16.8	16.2	16.6	16.8	16.6
	圧縮強さ(MPa)	33	35	25	30	37	39
1500℃ 3h 焼成後	かさ比重	2.80	2.64	2.79	2.75	2.78	2.76
	圧縮強さ(MPa)	56	84	55	58	63	60
耐 食 性 溶 損 指 数		100	90	102	92	98	105
備 考							

#### 【0008】

【表2】

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
原 料 配 合  (wt%)	アルミナ	77.9	76.5	80.5	72.5	79	74.5
	マグネシア(-200mesh)	5	5	5	5	5	5
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	SiC	5	5	5	5	5	5
	B <sub>4</sub> C	0.1	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリカフラワー	2	2	2	2	0.5	5
	アルミナセメント	5	5	2	10	2	2
水分量 (wt%)		5.4	5.6	5.2	5.8	5.6	5.4
110℃ 24h 乾燥後	かさ比重	2.90	2.88	2.96	2.78	2.90	2.96
	見掛気孔率(%)	16.2	16.4	15.8	15.4	16.0	15.6
	圧縮強さ(MPa)	30	35	30	48	35	50
1500℃ 3h 焼成後	かさ比重	2.80	2.75	2.84	2.60	2.81	2.83
	圧縮強さ(MPa)	60	65	68	113	58	102
耐食性 溶損指数		100	104	105	110	101	105
備考							

## 【0009】比較例1～15

表3、表4に示す各配合となるように、粗粒、中間粒及び微粉からなるアルミナ原料と、200メッシュ以下又は100メッシュのマグネシア原料と、不揮発性非晶質カーボン粉末であるカーボンブラックからなるカーボン原料と、酸化防止剤としての炭酸珪素粉末、炭化硼素粉末、金属アルミニウム及び金属シリコンの1種以上と、結合剤としてのアルミナセメントと、シリカフラワーとを所定wt%添加し、万能ミキサーで混合した後所要量\*

\*の水を添加して混練し、しかる後に40×40×160mmの型枠へ振動をかけながら流し込み、養生、乾燥及び使用時の焼成に相当する焼成を施して各比較評価用サンプルを得た。各比較評価用サンプルについて実施例1～12と同様の測定及び耐食性の比較試験を行い、各結果を表3、表4に併記した。

## 【0010】

## 【表3】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
原料配合 (wt%)	アルミナ	81.5	64.5	77.5	81.5	64.5	81.5	72.5	77.95
	マグネシア(-200mesh)	1	18	—	5	5	5	5	5
	マグネシア(100mesh)	—	—	5	—	—	—	—	—
	カーボンブラック	5	5	5	1	18	5	5	5
	SiC	5	5	5	5	5	1	10	5
	B <sub>4</sub> C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05
	金属 Al	—	—	—	—	—	—	—	—
	金属 Si	—	—	—	—	—	—	—	—
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	2	2	2
	アルミナセメント	5	5	5	5	5	5	5	5
水分量 (wt%)		5.6	7.0	5.6	5.6	7.2	5.6	5.8	5.4
110℃ 24h 乾燥後	かさ比重	2.90	2.20	2.94	2.92	2.30	2.84	2.42	2.64
	見掛気孔率(%)	16.6	20.4	15.8	16.0	20.2	17.0	18.2	16.8
	圧縮強さ(MPa)	32	30	23	28	15	24	19	26
1500℃ 3h 焼成後	かさ比重	2.80	2.03	2.81	2.79	18.0	2.70	16.7	2.56
	圧縮強さ(MPa)	43	91	36	48	51	54	50	51
耐食性 溶損指数		170	153	160	165	155	140	168	139
備考			混練水分量大	強度低	度位		混練水分量大	耐酸化性低位	耐酸化性低位

【0011】

【表4】

		比較例						
		9	10	11	12	13	14	15
原料配合 (wt%)	アルミナ	75	73	73	81.5	70.5	79.3	71.5
	マグネシア(-200mesh)	5	5	5	5	5	5	5
	マグネシア(100mesh)	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5
	SiC	5	5	5	5	5	5	5
	B <sub>4</sub> C	3	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
	金属 Al	—	3	—	—	—	—	—
	金属 Si	—	—	3	—	—	—	—
	シリカフラワー	2	2	2	2	2	0.2	8
	アルミナセメント	5	5	5	1	12	5	5
水分量 (wt%)		5.8	5.4	5.4	5.4	7.0	6.8	7.0
110℃ 24h 乾燥後	かさ比重	2.44	2.80	2.78	—	2.23	2.51	2.70
	見掛気孔率(%)	17.4	17.0	17.2	—	19.9	19.4	17.0
	圧縮強さ(MPa)	16	—	—	—	53	—	55
1500℃ 3h 焼成後	かさ比重	2.30	—	—	—	2.09	—	2.58
	圧縮強さ(MPa)	41	—	—	—	106	—	120
耐食性 溶損指数		175	—	—	—	175	—	180
備考			施工体にキレツ	施工体にキレツ	施工体得られず	混練水分量大	流動性不良消化キレ	混練水分量大

【0012】測定及び試験の結果、実施例1～12は、いずれも圧縮強さ及び耐食性が良好であった。これに対し、比較例10、11、14は、施工体に亀裂を生じ、比較例12は、施工体のハンドリング強度が低いため、圧縮強さ及び耐食性の評価ができなかった。又、その他

の比較例は、耐食性比較試験において低位な結果であった。

## 【0013】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルミナ・マグネシア・カーボン質キャスト耐火物によれ

ば、アルミナセメントを結合剤とする水系による混練が可能となり、かつ使用に伴う焼成時に揮発分の急激な発生がないので、従来のように作業環境の悪化を招くこと\*

\*がなく、かつ使用に先立つ焼成が不要であると共に、高強度でしかもスラグに対する耐食性に優れたキャストブル耐火物を得ることができる。